

DE L'EMPLOI
DE
L'AZOTATE D'URANIUM
DANS LA RECHERCHE ET LE DOSAGE
DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE ET DES PHOSPHATES.
—
DE L'ACTION TOXIQUE ET PHYSIOLOGIQUE
DE L'AZOTATE D'URANIUM.

Par CH. LECONTE,

Docteur en Médecine,
ex-Pharmacien interne des Hôpitaux civils de Paris,
Mention honorable des Concours de 1844, 1846,
Préparateur du Cours de Chimie générale à l'École centrale des Arts et Manufactures,
Préparateur de Médecine au Collège de France,
Professeur de Chimie à l'École préparatoire spéciale pour l'École centrale,
Membre de la Société de Biologie,
Vice-Président de la Société d'Émulation pour le Progrès des Sciences pharmaceutiques.

PARIS.

RIGNOUX, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE,
rue Monsieur-le-Prince, 31.

—
1853

DE L'EMPLOI
DE
L'AZOTATE D'URANIUM
DANS LA RECHERCHE ET LE DOSAGE

DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE ET DES PHOSPHATES.

DE L'ACTION TOXIQUE ET PHYSIOLOGIQUE DE L'AZOTATE D'URANIUM.

De toutes les substances minérales composées qui entrent dans l'organisme des végétaux et des animaux, il n'en est aucune qui présente plus d'intérêt, au point de vue physiologique et pathologique, que l'acide phosphorique et ses combinaisons avec la chaux, la magnésie, la potasse et la soude. C'est surtout en examinant attentivement le rôle immense que cet acide joue dans la nature, qu'il est facile de se convaincre de la nécessité du lien intime qui unit les trois grands règnes dans lesquels sont groupés tous les êtres, et de la loi qui a présidé à leur apparition à la surface du globe et dans son intérieur.

Si la présence de l'acide phosphorique et des phosphates n'est pas absolument nécessaire à l'organisation des animaux qui occupent

les derniers degrés de l'échelle zoologique, il n'en est plus de même pour les animaux qui font partie de la grande classe des vertébrés, dont la charpente osseuse renferme, dans sa composition, une énorme quantité de phosphate de chaux. Ce phosphate, ainsi que le démontrent les expériences de M. Dumas, devient soluble dans l'eau, à l'aide de l'acide carbonique qu'entraînent avec elles les pluies ; alors il est absorbé facilement par les plantes, et passe ensuite dans l'organisme des animaux auxquels ces dernières servent de nourriture ; la chair des herbivores fournit ensuite à l'organisme des carnivores, dont elle forme la nourriture, les phosphates dont il a besoin.

Comme les limites de ce travail ne me permettent pas d'examiner le rôle de l'acide phosphorique dans l'organisme de tous les animaux, ce qui sera le sujet d'un autre mémoire, je me contenterai d'exposer les procédés que j'ai imaginés pour trouver avec certitude cette substance minérale partout où elle se trouve, même lorsque les quantités en sont impondérables ; je comparerai les avantages de cette méthode à ceux des procédés employés jusqu'à ce jour.

Je décrirai ensuite un nouveau procédé de dosage de l'acide phosphorique, procédé qui, nous l'espérons, rendra très-faciles les recherches à effectuer sur les phosphates ; tandis qu'elles ont offert des difficultés tellement insurmontables jusqu'à ce jour, que les hommes les plus éminents dans la science n'ont pas craint d'avouer que tous les procédés de dosage de l'acide phosphorique employés jusqu'alors laissaient beaucoup à désirer.

Enfin je terminerai ce travail en exposant les expériences que j'ai faites pour déterminer l'action physiologique et toxique de l'azotate d'uranium.

PREMIÈRE PARTIE.

L'acide phosphorique, si intéressant pour le physiologiste, qui le rencontre dans presque tous les produits de l'organisme des animaux supérieurs, n'offre pas moins d'importance au pathologiste, lorsqu'il s'agit de diagnostiquer une maladie des os à l'aide des produits morbifiques qui s'écoulent d'une plaie dont le stylet ne peut atteindre le fond, ou encore de suivre pas à pas l'élimination des phosphates par l'urine, chez des individus atteints d'ostéomalacie; ne serait-il pas intéressant de pouvoir juger ainsi la marche et la nature de la maladie, de même que l'on peut aujourd'hui déterminer la présence ou la quantité du sucre contenue dans l'urine des diabétiques.

Le but de ce travail a été de trouver un moyen plus sensible que ceux employés jusqu'à ce jour pour déceler l'acide phosphorique partout où il se rencontre, et de proposer un moyen de dosage prompt et rigoureux de ce corps.

Il nous faudra donc examiner successivement les différents procédés d'analyse qualitative et quantitative qui s'appliquent à l'acide phosphorique.

La présence de l'acide phosphorique peut être démontrée à l'aide d'un assez grand nombre de réactifs, parmi lesquels nous signalerons les sels solubles de chaux, de baryte, de magnésie, de fer, de plomb. Entre des mains exercées, ces réactifs donnent de bons résultats; mais chacun d'eux exige des précautions particulières, dont l'omission peut conduire à de graves erreurs, erreurs, répétons-le, qui sont toujours dues à la présence de certaines substances contenues dans les liqueurs sur lesquelles on opère, et dont il faut

détruire l'action sur le réactif employé à l'aide d'agents convenables.

Pour mieux faire comprendre notre pensée, choisissons pour exemple la recherche de l'acide phosphorique à l'aide de l'azotate de chaux, et afin de rendre le problème plus facile à résoudre, admettons que le corps renfermant l'acide phosphorique soit soluble dans l'eau.

La première opération à effectuer sera de neutraliser la liqueur; car, si elle est acide, il ne se formera pas de précipité, malgré l'addition de l'azotate de chaux, bien qu'il y existe une notable quantité de phosphate; dans ce cas, on conclurait donc à l'absence de l'acide phosphorique, quoiqu'il en existât.

Si la liqueur est alcaline, et qu'elle doive cette réaction à la présence de la potasse, ou de la soude (l'ammoniaque fait exception), ou d'un carbonate soluble, l'azotate de chaux donnera un précipité, quand même il n'existerait aucune trace de phosphate.

Ce ne sont pas encore toutes les causes d'erreur; il faut avoir soin de tenir compte de la présence, dans la liqueur, d'acides pouvant former avec la chaux des composés insolubles ou peu solubles.

En effet, la liqueur peut renfermer des sulfates, des borates, des arsénates, arsénites, etc.; il se formera alors des précipités qui induiront en erreur, à moins qu'on ne possède une grande habileté dans le maniement des réactifs.

Nous eussions pu encore ajouter, comme causes d'erreur, la présence des carbonates, que renferment presque toujours la potasse, la soude et l'ammoniaque, lorsque, par mégarde, on tente de neutraliser la liqueur sur laquelle on opère, après y avoir ajouté l'azotate de chaux.

En tenant compte de toutes les circonstances qui précèdent, les sels solubles de chaux peuvent parfaitement servir à déceler l'acide phosphorique; mais l'omission d'une seule conduit à l'erreur.

Passons actuellement aux sels solubles de baryte, nous trouve-

rons exactement les mêmes difficultés, à quelques légères nuances près ; mais ici encore, avec une connaissance parfaite de l'analyse chimique, il est facile de se tirer d'embarras.

L'emploi des sels de magnésie exige des précautions plus minutieuses que celles que nous avons énumérées pour les sels de chaux et de baryte ; car, lorsqu'on emploie l'azotate de magnésie sans addition d'ammoniaque, la précipitation du phosphate de magnésie se fait si longtemps attendre, qu'elle peut tromper quand on ne prend pas le soin d'agiter vivement et pendant un certain temps la liqueur ; la solubilité même du phosphate de magnésie peut empêcher sa précipitation, si la liqueur renferme peu d'acide phosphorique.

Du reste, les sels solubles de magnésie sont rarement employés seuls ; on préfère de beaucoup former du phosphate ammoniaco-magnésien, dont la solubilité, moins grande que celle du phosphate simple, est cependant encore appréciable.

Dans ce cas, voici comment on opère : lorsque la liqueur est neutre ou presque neutre, on y ajoute du sel ammoniac en dissolution, puis le sel magnésien, et enfin de l'ammoniaque en excès. Ici on se trouve placé entre deux écueils : ajoute-t-on trop peu de sel ammoniac, une partie de la magnésie du sel employé peut être précipitée par l'ammoniaque, et on admet ainsi la présence de l'acide phosphorique lorsqu'il n'en existe pas ; ou bien en ajoute-t-on trop, le phosphate ammoniaco-magnésien peut alors rester en dissolution s'il n'est pas très-abondant. J'ai observé un assez grand nombre de fois ce fait, qui n'a pas été signalé par les auteurs : ainsi l'acide phosphorique peut passer inaperçu, bien qu'il en existe réellement.

On peut encore, en se servant des sels de magnésie, rendre la liqueur fortement acide et ajouter un excès d'ammoniaque ; on forme ainsi directement le sel ammoniacal qui doit s'opposer à la précipitation de la magnésie. Cette manière d'agir ne remédie en rien aux inconvénients que nous avons signalés plus haut.

Du reste, le phosphate ammoniaco-magnésien est encore assez soluble pour ne pas se précipiter dans des liqueurs qui renferment une petite quantité d'acide phosphorique libre ou combiné.

Les sels solubles de plomb ont été employés autrefois dans la recherche et le dosage de l'acide phosphorique. Aujourd'hui on les a presque complètement abandonnés; quelques chimistes cependant les préfèrent aux sels de magnésie, même quand avec ces derniers on emploie de l'ammoniaque.

L'azotate de plomb, c'est le sel le plus fréquemment employé, présente cependant des causes d'erreur assez nombreuses. La liqueur renferme-t-elle des chlorures, il pourra se former un précipité de chlorure de plomb; il est vrai qu'en ajoutant une quantité d'eau suffisante, ce chlorure disparaîtra, tandis que le phosphate de plomb persiste dans les mêmes circonstances. Si, outre les chlorures, la liqueur contient des sulfates solubles, il se forme du sulfate de plomb, qui, au premier abord, pourrait induire en erreur. Afin de constater la présence du phosphate de plomb dans un semblable précipité, il faut le traiter par un excès d'acide azotique, filtrer, pour séparer le sulfate de plomb; enfin, en neutralisant la liqueur limpide avec la potasse, on précipite le phosphate de plomb. Ce dernier sel, il est vrai, est peu soluble; mais que de précautions ne faut-il pas prendre pour être certain des résultats obtenus à l'aide des sels de plomb, car, dans ce cas, ainsi que dans ceux qui précèdent, nous avons seulement signalé les circonstances dans lesquelles on pouvait le plus fréquemment commettre des erreurs, et non toutes celles dans lesquelles on en commettait. Cette question reviendra, quand nous nous occuperons du procédé qui nous a permis de reconnaître des traces impondérables d'acide phosphorique ou de phosphates.

Les sels de fer font partie des nombreux réactifs à l'aide desquels on a jusqu'à présent cherché à découvrir l'acide phosphorique; en emploie le sesquichlorure, mais on peut tout aussi bien se servir soit du sulfate, soit de l'azotate de sesqui-oxyde de fer; il se forme, par l'action de ces réactifs sur l'acide phosphorique ou les phos-

phates, un sel d'oxyde de fer très-peu soluble dans l'eau et dans l'acide acétique.

Voici, du reste, de quelle manière on procède : si la liqueur qui doit servir aux recherches est alcaline, on y ajoute un léger excès d'un acide minéral, puis on verse dans ce liquide une certaine quantité d'acétate de potasse ; une partie de ce dernier sel est décomposée ; sa base sert à saturer l'excès d'acide minéral employé, et une quantité correspondante d'acide acétique devient libre. Cet acide, étant presque sans action sur le phosphate de fer, ne s'opposera pas à sa précipitation ; tandis qu'un acide minéral dissoudrait le précipité ou s'opposerait à sa formation.

Comme on le voit, on a accumulé, dans cette méthode, toutes les précautions pour arriver à un résultat exact ; et cependant des recherches qui me sont propres prouvent qu'en suivant à la lettre le procédé précédent, il peut cependant arriver que l'on obtienne des résultats erronés.

La liqueur qui nous a servi pour déterminer la valeur des sels de sesqui-oxyde de fer, dans la recherche qualitative de l'acide phosphorique, se composait de 3 gr. 979 de phosphate de soude cristallisé, dissous dans une quantité d'eau distillée suffisante pour former 1 litre.

Première expérience. On prit 2 centim. cubes de la liqueur précédente ; on y ajouta une goutte d'acide azotique, puis 2 centim. cubes d'une solution de 10 gr. d'acétate de potasse dans 125 gr. d'eau distillée ; enfin on versa 7 à 8 gouttes d'une solution de sesquichlorure de fer aussi neutre que possible ; il ne se forma pas de précipité, même après vingt-quatre heures ; cependant la coloration brune de la liqueur indiquait qu'elle ne contenait point d'acide minéral libre. Cette expérience fut répétée plus de vingt fois, soit en augmentant la quantité d'acétate de potasse, soit en augmentant la quantité de chlorure, sans jamais obtenir de précipité.

2^e expérience. Dans cette expérience, on employa les mêmes quantités de substances réagissantes que dans l'expérience qui précède. en ayant soin de changer l'ordre de contact : ainsi on versa le chlorure de fer dans la solution de phosphate préalablement additionnée d'une goutte d'acide azotique, et l'on ajouta l'acétate de potasse en dernier lieu; on n'obtint point non plus de précipité, bien que l'expérience fût répétée un assez grand nombre de fois en faisant varier un peu la quantité des réactifs. La liqueur possédait, du reste, cette teinte brune qui indique l'absence d'un excès d'acide minéral, et la présence de l'acétate de sesqui-oxyde de fer.

3^e expérience. On prit la même quantité de phosphate que dans la première expérience, seulement on n'ajouta qu'une seule goutte de chlorure; il se forma instantanément un trouble; l'addition d'une petite quantité d'acétate de potase ne fit pas disparaître le précipité. Toutes ces expériences furent répétées un nombre de fois assez grand pour être bien certain des résultats.

Si, après avoir opéré comme dans les deux premières expériences, on n'a pas obtenu de précipité, et qu'on élève la température de la liqueur à l'ébullition en l'y maintenant quelques instants, on voit bientôt la liqueur se troubler; un précipité plus ou moins floconneux se dépose au fond du tube, et une liqueur parfaitement incolore le surnage. Il faudrait bien se garder de conclure, de la formation de ce précipité, que la liqueur renferme de l'acide phosphorique, car il peut se former même quand il n'y en a pas.

Pour démontrer cette assertion, il suffit de placer dans un tube bouché du chlorure de fer, de l'acétate de potasse, et un assez grand excès d'acide acétique; il se forme du chlorure de potassium et de l'acétate de sesqui-oxyde de fer, ce qu'il est facile de reconnaître à la teinte brunâtre que prend la liqueur, et en portant cette dernière à l'ébullition, le sesqui-oxyde de fer se précipite, bien qu'il existe un grand excès d'acide acétique. Du reste, tous les acétates à base de

sesqui-oxyde éprouvent la même décomposition par la chaleur, en présence de l'eau, et l'art de la teinture se sert avec avantage de cette propriété singulière pour fixer les couleurs sur les étoffes à l'aide de l'acétate d'alumine.

De tout ce que nous venons de dire sur la recherche de l'acide phosphorique à l'aide des sels de sesqui-oxyde de fer, il résulte que ce procédé peut donner lieu à des erreurs très-graves, puisqu'il ne décèle pas toujours l'acide phosphorique et les phosphates là où ils existent en quantité assez considérable, et qu'il peut, si on chauffe les liqueurs, faire admettre l'existence de ces corps dans des substances qui n'en contiennent pas.

D'après mes recherches, la plupart de ces inconvénients sont dus à l'emploi de l'acétate de potasse ou de soude, dont on se sert pour neutraliser la liqueur sur laquelle on veut opérer, et nous les avons vus se produire entre des mains trop habiles, pour ne pas en avoir été frappé.

L'expérience m'a démontré qu'il est infiniment préférable, lorsqu'on veut employer les sels de sesqui-oxyde de fer à la recherche des phosphates, de neutraliser la liqueur aussi complètement que possible avec la potasse; et si par hasard on ajoutait un excès de cette base, quelques gouttes d'acide acétique suffiraient pour faire disparaître l'excès de base, tandis que la petite quantité d'acétate formé ne saurait s'opposer à la précipitation du phosphate de fer, qui, du reste, est très-peu soluble dans l'acide acétique.

Employés de cette manière, les sels de sesqui-oxyde de fer donnent des résultats très-satisfaisants; par la méthode généralement suivie, ils fournissent presque toujours des résultats incertains. Nous devons cependant avouer qu'ici encore on peut se tromper : si on ajoute trop de sel de fer, le phosphate ne se précipite pas; nous conseillerons donc d'ajouter ce réactif goutte à goutte, quand on voudra absolument l'employer.

C'est dans de semblables circonstances que l'on reconnaît l'im-

mense avantage d'une connaissance exacte de l'action des réactifs les uns sur les autres ; mais cette connaissance ne s'acquiert qu'à l'aide d'une longue pratique, et il est du devoir de ceux qui la possèdent de simplifier autant que possible les moyens de recherches, tout en leur conservant la plus rigoureuse exactitude. C'est en agissant ainsi, que les chimistes rendront de véritables services à la physiologie et à la pathologie ; car, sans être chimiste, le médecin acceptera toujours avec bienveillance les procédés simples et rigoureux qui pourront l'éclairer dans la marche des maladies.

Chaque jour le laboratoire du clinicien s'enrichit d'un nouveau réactif : à côté de la chaleur, qui servit d'abord à déceler l'albumine dans l'urine, on vit s'introduire l'acide azotique, réactif complexe, qui peut à lui seul permettre de déceler, dans les urines, l'albumine, la matière colorante de la bile, l'urée, les urates, les phosphates ; puis vint l'ammoniaque, si précieuse pour démontrer la présence du pus, auquel elle communique une consistance visqueuse ; enfin, dans ces derniers temps, la potasse et le cuprotartrate de potasse sont venus s'ajouter à la boîte à réactifs du médecin, auquel ils permettent de déceler la présence de la plus petite quantité de sucre soit dans l'urine, soit dans le sang, soit dans les crachats des diabétiques.

Enfin, pour terminer l'examen des différents réactifs employés à la recherche de l'acide phosphorique, il ne nous reste plus qu'à traiter de l'azotate d'argent.

Ce sel est en effet un réactif très-sensible de l'acide phosphorique, lorsqu'il se trouve seul dans une liqueur parfaitement neutre ; cependant il peut causer quelques erreurs, par suite des précipités de coloration diverse auxquels il peut donner naissance. Lorsque la liqueur renferme un phosphate de la forme $\text{PhO}^5, 3\text{MO}$, on obtient avec l'azotate d'argent un précipité jaune ; si au contraire le phosphate en dissolution possède les formes $\text{PhO}^5, 2\text{MO}$ ou PhO^5, MO , le précipité obtenu est blanc, et peut être confondu, par un œil peu exercé, avec le chlorure. Il est vrai qu'il sera tou-

jours possible de distinguer les phosphates d'argent, quelle que soit leur couleur, du chlorure du même métal, par la propriété qu'ils possèdent d'être facilement solubles dans l'acide azotique, même à froid; tandis que le chlorure ne se dissout pas dans l'acide azotique bouillant. Il existe encore d'autres caractères distinctifs; nous ne les énumérerons pas, notre intention n'étant point de faire un traité complet sur la recherche de l'acide phosphorique, mais bien de faire voir dans quel embarras peut se trouver un médecin qui, ne possédant pas des connaissances très-étendues en chimie, voudra cependant étudier quelques points de l'histoire des phosphates, qui jouent un rôle si important dans l'organisme de animaux supérieurs.

L'azotate d'argent, outre les inconvénients signalés plus haut, exige, lorsqu'on veut l'employer comme réactif dans le cas qui nous occupe, qu'on apporte le plus grand soin à la neutralisation de la liqueur, surtout si on emploie l'ammoniaque; car le phosphate d'argent est tout aussi soluble dans cet alcali que dans les acides.

Une cause d'erreur négligée par les auteurs, et qui, à mon avis, doit être prise en sérieuse considération, c'est la présence des sels ammoniacaux, qui dissolvent d'une manière assez sensible le phosphate d'argent. Il m'est arrivé plusieurs fois, dans mes recherches, de ne pouvoir déceler l'acide phosphorique avec l'azotate d'argent dans des liqueurs qui en renfermaient, ainsi qu'une quantité assez grande de sel ammoniac; mon attention attirée une fois sur ce point, il me fut facile de déceler l'acide phosphorique dans un produit où un chimiste très-habile n'en avait pas trouvé.

C'est après m'être assuré, par des recherches nombreuses, des difficultés réelles qu'offrait la recherche de l'acide phosphorique à l'aide des réactifs employés jusqu'alors, et de leur insuffisance dans beaucoup de cas, que j'ai entrepris les recherches consignées dans ce travail.

J'ai mis successivement en contact avec l'acide phosphorique et les phosphates les sels solubles de tous les *oxydes* pouvant donner

naissance à des phosphates insolubles, excepté toutefois ceux des six ou sept métaux découverts dans ces dernières années; j'ai comparé leur solubilité dans l'eau, dans les liqueurs contenant des sels, et enfin dans les liqueurs acides; nous avons tenu compte des autres précipités insolubles que pouvaient former les oxydes des sels dont nous nous servions, et c'est à la suite de ces recherches nombreuses que j'ai donné la préférence à l'azotate d'uranium, à cause des avantages qu'il présente et que nous allons développer.

Pour donner à notre travail toute l'exactitude désirable, nous avons constamment opéré sur des liqueurs dont la richesse en acide phosphorique nous était connue.

Pour cela, nous purifiâmes nous-même, à l'aide de plusieurs cristallisations, dans l'eau distillée du phosphate de soude, dont nous avions déjà constaté la pureté par l'azotate de baryte et l'azotate d'argent additionnés d'acide azotique.

Une fois bien certain de la pureté de notre phosphate, il ne s'agissait plus que de déterminer la quantité d'eau qu'il renfermait. Après avoir broyé une certaine quantité de ce phosphate aussi promptement que possible, pour éviter l'efflorescence de quelques-unes de ses parties, on le mit à la presse entre du papier sans colle qui ne fut pas même mouillé; il n'existait donc pas d'eau d'interposition. Il est inutile d'ajouter que nous avons pris des cristaux parfaitement transparents.

On pesa alors rapidement, à une balance très-sensible, 3^{gr},763 du phosphate précédent, et on les introduisit dans un creuset de platine, qui fut chauffé d'abord avec les plus grandes précautions. Cette première partie de l'opération exige les plus grands soins, si l'on veut éviter les pertes; car, lorsque le phosphate a perdu une partie de son eau, il se boursoufle beaucoup, et la vapeur en entraînerait mécaniquement une partie, si l'on ne tenait alors le creuset constamment fermé.

Lorsqu'il ne se dégagait plus de vapeurs apparentes, on plaça le creuset dans son enveloppe, et on le porta peu à peu jusqu'au

rouge; on le maintint à cette température pendant environ dix minutes. On laissa refroidir le creuset dans une atmosphère sèche, et après s'être assuré que la face extérieure du creuset n'offrait aucun corps étranger, on le pesa.

Poids du creuset et du phosphate.....	^{gr.} 20,319
— du creuset vide.....	18,916
— du phosphate calciné.....	1,403
En soustrayant du phosphate cristallisé...	^{gr.} 3,763
le phosphate calciné.....	1,403
La différence donne l'eau.....	2,360

Ces nombres correspondent, pour la composition en centièmes, à

Pyrophosphate.....	^{grs} 37,29
Eau.....	62,71
Phosphate cristallisé.....	100,80

Ce qui, en prenant pour équivalent du phosphate bibasique de soude le nombre 1674,4, donne, pour l'eau, 2812,5, et correspond à la formule



Notre phosphate de soude possédait donc bien exactement la composition assignée à ce sel par les auteurs.

Ces préliminaires terminés, on prit 4 gr. 486 de phosphate de soude cristallisé; après les avoir dissous dans l'eau distillée, on en fit exactement un litre; chaque centimètre cube de cette liqueur renfermait donc 0 gr. 001 d'acide phosphorique supposé anhydre.

La liqueur précédente nous servit à exécuter tous les essais néces-

saires à la détermination de la valeur de notre procédé ; pour éviter les périphrases , nous la désignerons par le nom de liqueur n° 1.

1^{re} expérience. On plaça dans un tube bouché environ 10 centimètres cubes de la liqueur n° 1 , puis on y ajouta immédiatement quelques gouttes d'une solution étendue d'azotate d'uranium (3 gr. azotate dans 1 litre d'eau distillée) ; il se forma instantanément un trouble très-visible ; en portant la liqueur à l'ébullition , on vit bientôt le précipité se rassembler en flocons , qui gagnèrent rapidement le fond du tube , en laissant la liqueur parfaitement claire ; dès cet instant , il me vint à l'esprit de doser les phosphates à l'aide d'une liqueur titrée d'azotate d'uranium.

Cette idée , que j'ai depuis contrôlée par l'expérience , fut pour moi le point de départ d'un procédé de dosage de l'acide phosphorique que je décrirai plus loin , et qui , sous le rapport de la précision et de la rapidité , mérite de beaucoup la préférence sur les autres moyens de dosage.

2^e expérience. On prit , comme dans l'expérience précédente , environ 10 centim. cubes de liqueur n° 1 , on l'acidula avec quelques gouttes d'acide acétique , puis on y versa de l'azotate d'uranium ; il se forma , comme dans le premier cas , un trouble , et par l'ébullition , il se déposa des flocons très-denses , qui formèrent bientôt au fond du tube un précipité très-légèrement jaunâtre ; la liqueur devint limpide un peu plus rapidement que dans l'expérience n° 1 ; en répétant plusieurs fois cette expérience et en faisant varier les quantités d'acide acétique , il nous fut facile de constater que le phosphate d'uranium est presque insoluble dans cet acide.

3^e expérience. On ajoute à 10 centim. cub. de la liqueur n° 1 quelques gouttes d'acide azotique , puis un peu d'acétate de potasse , afin de former de l'azotate de potasse , tandis qu'une quantité correspon-

dante d'acide acétique devenait libre; on obtint de cette manière la même réaction que dans les précédentes expériences.

4^e expérience. Pour constater l'influence de l'acétate de potasse sur les réactions de l'azotate d'uranium, on ajouta une certaine quantité d'acétate à 10 centim. cubes de la solution d'azotate d'uranium; il ne se manifesta rien à froid, si ce n'est une légère augmentation de la teinte jaune de la liqueur, ce qui indiquait la formation d'une certaine quantité d'acétate d'uranium; la liqueur fut alors portée à l'ébullition; il se forma alors des flocons jaunâtres plus foncés que ceux du phosphate, la liqueur surnageante devint rapidement limpide, et contenait encore de l'oxyde d'uranium en dissolution.

5^e expérience. On opéra comme dans la 4^e expérience, excepté toutefois qu'on ajouta à la liqueur une goutte d'acide acétique libre; les quantités de substance réagissantes étaient les mêmes. A froid, il ne se passa rien; mais, à l'aide de l'ébullition on obtint, comme dans le cas précédent, un précipité jaunâtre, beaucoup moins abondant; il nous fut ainsi démontré que les sels solubles d'uranium pouvaient, ainsi que les sels de fer, donner naissance à un acétate basique peu soluble dans l'eau.

La présence de l'acétate de potasse dans la liqueur pouvant être une cause d'erreur dans la recherche de l'acide phosphorique, il nous fallut rechercher les conditions les plus favorables pour déceler ce corps. Il sera toujours facile d'éviter la formation de l'acétate basique d'uranium, en ayant soin d'aciduler fortement la liqueur à l'aide de l'acide acétique; jamais, dans ce cas, il ne se forme d'acétate basique, tandis que les sels de fer et l'acétate de potasse donnent de l'acétate basique de fer à l'ébullition, même dans des liqueurs fortement acidulées par le même acide.

6^e expérience. On ajouta à 10 centim. cub. de la liqueur n° 1 une certaine quantité d'acide azotique, puis on rendit la liqueur légèrement alcaline avec la potasse; enfin on ajouta assez d'acide

acétique pour rendre la liqueur franchement acide, en ajoutant l'azotate d'uranium dans cette liqueur, et la portant à l'ébullition, on obtint un précipité de phosphate d'uranium, qu'une addition d'acide acétique ne fit pas disparaître.

Dans cette expérience, l'azotate de potasse formé, bien qu'en assez grande quantité, ne s'est pas opposé à la réaction. De plus, en faisant des expériences comparatives dans lesquelles nous employons de l'eau distillée à la place de la solution de phosphate de soude, puis des quantités d'acide azotique, de potasse et d'acide acétique, égales à celles employées dans l'expérience précédente, on n'obtint jamais de précipité; ce qui démontre qu'on peut neutraliser une liqueur légèrement alcaline par l'acide acétique en excès et maintenir la liqueur pendant longtemps à l'ébullition, sans qu'il se forme de précipité d'acétate basique d'uranium.

7^e expérience. Voulant m'assurer du degré de solubilité du phosphate d'uranium dans l'acide azotique, je pris 5 centim. cubes de la liqueur n° 1, et après l'addition de 4 gouttes d'azotate d'uranium, je portai la liqueur à l'ébullition; il se forma un précipité très-abondant de phosphate; l'addition d'une goutte d'acide azotique à 1,40 de densité sembla sans action, une seconde goutte fit disparaître une partie du précipité; il en fallut une troisième pour éclaircir complètement la liqueur qui était chaude.

Le phosphate d'uranium ressemble donc sous ce rapport à tous les phosphates; comme eux, il est soluble dans l'acide azotique; mais, ainsi que nous le démontrerons plus loin, c'est de tous les phosphates le moins soluble dans cet acide: aussi peut-on aciduler légèrement les liqueurs dans lesquelles on recherche l'acide phosphorique avec de l'acide azotique, sans nuire à la réaction du sel d'uranium.

8^e expérience. Après avoir mélangé 1 centim. cub. de la liqueur n° 1 avec 10 centim. cub. d'une solution presque saturée de chlorure

d'ammonium, on versa quelques gouttes d'azotate d'uranium, et, par l'ébullition, on obtint, comme à l'ordinaire, un précipité très-visible de phosphate d'uranium.

Comparativement à cette expérience, on prit 10 centim. cubes de la même solution de chlorure d'ammonium; on y ajouta quelques gouttes d'azotate qui ne donnèrent point de précipité, même par une ébullition assez longtemps soutenue.

Nous pouvons donc conclure de cette 8^e expérience, que la présence d'une grande quantité de sel ammoniac ne s'oppose pas à la réaction des sels d'uranium sur les phosphates.

9^e expérience. On répéta l'expérience n^o 8, en remplaçant le sel ammoniac par du chlorure de potassium et de sodium, des sulfates et azotates de potasse ou de soude; on opéra comparativement tantôt avec une liqueur exempte de phosphate, tantôt avec la même liqueur, à laquelle on ajoutait une petite quantité du liquide n^o 1; toujours on obtint un précipité dans le cas du phosphate, tandis qu'il ne s'y produisait aucun trouble quand il n'y en avait pas. Donc les sulfates et azotates de potasse et de soude, les chlorures de potassium et de sodium, ne s'opposent pas à la précipitation de petites quantités de phosphate d'uranium.

10^e expérience. On fit bouillir dans l'eau du phosphate ammoniaco-magnésien pur et sec; la liqueur filtrée, acidulée par l'acide acétique, donna, avec l'azotate d'uranium, un précipité très-sensible. Ce fait prouve combien on peut commettre d'erreurs en dosant l'acide phosphorique à l'état de phosphate double d'ammoniaque et de magnésie, puisqu'une partie de ce sel reste en dissolution dans la liqueur où s'opère la précipitation, et de plus, une autre portion se trouve entraînée par les eaux de lavage; il prouve encore la sensibilité du réactif dont nous conseillons l'usage.

11^e expérience. On fit bouillir du phosphate ammoniaco-magnésien

dans de l'eau ammoniacale ; la liqueur refroidie , filtrée et acidulée par l'acide acétique, donna encore un précipité notable par l'azotate d'uranium. Cette expérience avait pour but de constater si la présence de l'ammoniaque s'oppose, ainsi qu'on l'admet généralement, à l'action de l'eau sur le phosphate ammoniaco-magnésien ; elle prouve que même, en employant cette précaution, une partie de ce sel entre en solution dans l'eau.

12^e expérience. Des liqueurs dans lesquelles on avait précipité l'acide phosphorique par un excès de sulfate de magnésie, agitées longtemps et abandonnées à elles-mêmes pendant quarante-huit heures, donnèrent, après filtration, un précipité assez abondant de phosphate d'uranium.

Les expériences 10, 11 et 12 montrent que le phosphate d'uranium est beaucoup moins soluble que les phosphates de magnésie et ammoniaco-magnésien, même quand celui-ci est traité par une liqueur ammoniacale.

13^e expérience. On prit des os calcinés et réduits en poudre fine, on les chauffa pendant quelques minutes à 100° avec de l'eau distillée ; la liqueur refroidie, filtrée, et légèrement acidulée par l'acide acétique, donna, par l'azotate d'uranium, un trouble assez considérable.

Du chlorure de calcium fut traité par l'azotate d'uranium et ne produisit pas de précipité.

14^e expérience. On précipita une certaine quantité de la liqueur n° 1 par un excès d'azotate de plomb ; la liqueur filtrée donna un précipité par notre réactif.

Comparativement de l'azotate de plomb ne donna rien avec le réactif précédent.

15^e expérience. On précipita 10 centim. cubes de liquide n° 1 par

un excès d'azotate d'argent; la liqueur portée à l'ébullition, refroidie et filtrée, donna, par l'azotate d'uranium, un trouble extrêmement léger, après quelques minutes d'une température à 100°.

De l'azotate d'argent seul ne donna rien dans les mêmes conditions.

16^e expérience. On précipita 10 centimètres cubes de la liqueur n° 1 par un excès de chlorure de barium; on porta le liquide à 100°. Après refroidissement, on jeta sur un filtre; le produit de la filtration, additionné d'azotate d'uranium, et chauffé à l'ébullition, donna un trouble à peine visible.

Le chlorure de barium seul ne donna rien dans les mêmes circonstances.

17^e expérience. 10 centimètres cubes du liquide n° 1 furent précipités par le chlorure de calcium; on chauffa à 100°. Le liquide, refroidi et séparé du précipité par filtration, donna un précipité assez considérable relativement à la quantité de phosphate employé.

Le chlorure de calcium seul ne donna rien avec l'azotate d'uranium.

18^e expérience. 10 centimètres cubes de liqueur n° 1 furent précipités par le chlorure de fer en léger excès. Les liqueurs étaient aussi neutres que le permettait leur composition chimique; nous n'ajoutâmes pas d'acétate de potasse, afin de pouvoir porter la liqueur à l'ébullition, sans craindre la formation de l'acétate basique. Après refroidissement, la liqueur filtrée donna, avec l'azotate d'uranium, un précipité de phosphate très-abondant dans lequel une portion de l'oxyde de fer, qui était resté en dissolution, avait été entraînée.

Le chlorure de fer, traité directement par l'azotate d'uranium, ne donna pas de précipité.

Des faits qui précèdent, nous pouvons tirer cette conclusion, que, de tous les phosphates, c'est celui d'uranium qui présente la plus grande insolubilité, puisqu'il manifeste encore la présence de l'acide phosphorique dans les liqueurs où on avait tenté de le précipiter soit à l'aide des sels de baryte, de chaux, de magnésie, de plomb, de fer et d'argent.

Du reste, nous indiquerons plus loin le coefficient de solubilité du phosphate d'uranium, coefficient qui en fait un des sels les moins solubles que nous connaissions; car on peut le placer sous ce rapport après les silicates avec excès d'acide.

19^e *expérience*. On fit dissoudre des os calcinés dans une quantité suffisante d'acide azotique étendu d'eau; on versa dans la liqueur limpide une solution de potasse avec précaution, jusqu'à ce qu'il se formât un léger précipité persistant; on ajouta alors assez d'acide acétique pour faire disparaître le précipité et rendre la liqueur fortement acide. L'azotate d'uranium donna un précipité très-abondant de phosphate insoluble dans l'acide acétique; la liqueur filtrée donna, avec l'oxalate d'ammoniaque, une très-grande quantité d'oxalate de chaux.

Ce fait me démontra la possibilité de séparer l'acide phosphorique d'avec la chaux, sans pour cela être obligé de recourir à la calcination avec le carbonate de soude.

20^e *expérience*. Le phosphate de baryte, traité de la même manière que le phosphate de chaux, donna exactement les mêmes résultats. Peut-être sera-t-il possible de séparer l'acide phosphorique de la baryte en se servant des sels solubles d'uranium.

21^e *expérience*. Le phosphate simple de magnésie, le phosphate ammoniaco-magnésien, dissous par l'acide azotique, et la liqueur neutralisée par la potasse, puis acidulée par l'acide acétique, donnèrent également un précipité avec l'azotate d'uranium.

22° *expérience*. Le phosphate de fer, dissous dans l'acide azotique, en quantité aussi faible que possible, donna également un précipité de phosphate d'uranium.

23° *expérience*. Le phosphate de plomb, dissous dans une quantité suffisante d'acide azotique, donna un précipité très-peu abondant avec notre réactif.

24° *expérience*. Le phosphate d'argent lui-même, dissous, comme les phosphates précédents, avec une quantité d'acide azotique strictement nécessaire, donna aussi du phosphate d'uranium, mais en quantité plus considérable que le phosphate de plomb.

25° *expérience*. On précipita quelques centimètres cubes de la liqueur n° 1 par de l'azotate de protoxyde de mercure aussi *neutre que possible*; il se forma un abondant précipité blanc, qui, par l'ébullition, devint légèrement jaunâtre. La liqueur fortement acide, ne s'éclaircissant *pas spontanément*, fut jetée sur un filtre, l'addition de l'azotate d'uranium ne forma pas de précipité. L'acidité de la liqueur se serait-elle opposée à la précipitation du phosphate d'uranium, ou bien tout l'acide phosphorique aurait-il été précipité par l'azotate de protoxyde de mercure?

26° *expérience*. Pour juger la question précédente, on précipita quelques centimètres cubes de la liqueur n° 1 par un excès d'azotate de protoxyde de mercure. Le liquide, ayant été filtré, fut traité par un courant d'acide sulfhydrique, afin d'en précipiter tout le mercure; on filtra de nouveau, puis, après avoir saturé par la potasse, en ayant soin de laisser la liqueur légèrement acide, l'azotate d'uranium donna un précipité abondant de phosphate.

27° *expérience*. On précipita une certaine quantité de phosphate de soude par l'azotate d'uranium: le phosphate fut séparé par filtra-

tion, et la liqueur traitée par un léger excès de sulfhydrate d'ammoniaque; on sépara le sulfure par le filtre. La liqueur fut chauffée à l'ébullition avec l'acide chlorhydrique pour chasser l'hydrogène sulfuré; on filtra encore une fois pour se débarrasser du soufre, et la liqueur, filtrée, saturée par la potasse, et légèrement acidulée par l'acide acétique, donna, avec l'azotate d'uranium, un trouble bien visible.

Il faut bien tenir compte de ce fait dans l'analyse des phosphates à l'aide des liqueurs titrées, ainsi que je l'exposerai plus loin.

Après avoir examiné aussi succinctement que possible les inconvénients et les avantages offerts par les procédés employés jusqu'à ce jour à la recherche de l'acide phosphorique, nous avons démontré, par des expériences précises, les avantages incontestables des sels solubles d'uranium, et surtout de l'azotate, dont nous nous sommes servi pour déceler les phosphates ou l'acide phosphorique libre, partout où ils se rencontrent.

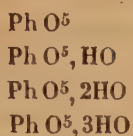
Ajoutons, pour terminer ce sujet, qu'excepté le phosphate, l'arséniate et l'arsénite d'uranium, tous les autres sels sont solubles dans l'eau: ainsi les sulfates, azotates, chlorures, acétate neutre, oxalate, tartrate, sont solubles dans l'eau.

Les acétates basiques, chromate, sont solubles dans l'eau acidulée par l'acide acétique à l'aide de la chaleur; les arsénites arséniates sont très-sensiblement solubles dans l'acide acétique.

Comme il est toujours facile, à l'aide de l'hydrogène sulfuré, de se débarrasser des acides arsénieux et arsénique, en ramenant ce dernier à l'état d'acide arsénieux, il ne reste plus d'erreur possible.

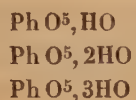
Avant de discuter la valeur des procédés dont on se sert ordinairement pour doser l'acide phosphorique, il est absolument nécessaire d'exposer quelques-uns des traits les plus importants de l'histoire de ce corps. Cet acide peut se présenter à l'état anhydre ou combiné avec l'eau; il peut alors former plusieurs hydrates jouissant de propriétés distinctes, de telle sorte qu'il offre des caractères

chimiques bien différents, suivant qu'il possède l'une des formules suivantes :



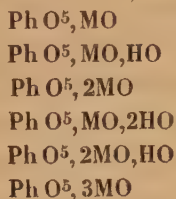
Notre intention n'est point d'exposer l'histoire des corps qui précèdent, elle se rencontre dans tous les traités de chimie générale; nous ne signalerons que les faits nécessaires à l'étude du sujet qui nous occupe.

Les hydrates



donnent naissance à une série de sels correspondants dans lesquels tous les équivalents de l'eau de l'hydrate, ou seulement quelques-uns, peuvent être remplacés par autant d'équivalents d'oxyde métallique quelconque.

Donc en représentant par MO un oxyde métallique, on obtiendra la série suivante de phosphates :



En admettant donc que les formules précédentes appartiennent à des phosphates solubles, il est évident qu'en précipitant l'acide phosphorique à l'aide des réactifs ordinaires, on sera très-embarassé pour calculer l'acide phosphorique d'après le poids du phosphate insoluble obtenu, puisque dans la plupart des cas, il est à peu près impossible de savoir si on a affaire à un sel monobasique,

bibasique ou tribasique ; cependant il est facile de comprendre combien il est indispensable de connaître la composition du phosphate sur lequel on veut effectuer des calculs.

Prenons pour exemple les phosphates d'argent, et admettons qu'on veuille, à l'aide de ces sels, déterminer la quantité d'acide phosphorique contenue dans un corps quelconque.

Si le phosphate d'argent précipité présente une coloration jaune, il est à *présumer* qu'il renferme trois équivalents de base; mais il est souvent impossible d'affirmer qu'il ne renferme pas, à l'état de mélange, une quantité plus ou moins considérable de phosphate bi ou monobasique, au moins du premier, et en considérant ce phosphate comme formé exclusivement de phosphate tribasique, on commettra, ainsi que le démontreront les calculs ci-dessous, des erreurs extrêmement graves.

Si, au contraire, le précipité obtenu est blanc, l'embarras devient plus grand encore, puisque les phosphates d'argent mono et bibasique présentent tous deux cette coloration.

Pour faire saisir notre pensée, écrivons en regard les quantités d'acide phosphorique contenues dans 1 gramme de chacun des phosphates que l'oxyde d'argent peut former.

$$1^{\text{gr.}} \text{ Ph O}^5, 3\text{AgO} = 0^{\text{gr.}}, 17019 \text{ Ph O}^5$$

$$1 — \text{ Ph O}^5, 2\text{AgO} = 0^{\text{gr.}}, 23526 \text{ Ph O}^5$$

$$1 — \text{ Ph O}^5, \text{AgO} = 0^{\text{gr.}}, 38138 \text{ Ph O}^5$$

On peut facilement, il est vrai, à l'aide d'une nouvelle analyse déterminer la quantité d'oxyde d'argent contenue dans les phosphates, et arriver ainsi par différence à connaître le poids de l'acide; de cette manière, on évite toute erreur, mais il a fallu consacrer à cette analyse deux fois plus de temps que si la détermination directe eût été possible.

Ce que nous venons de dire des phosphates d'argent peut également s'appliquer aux cas où on précipite l'acide phosphorique par un sel de sesqui-oxyde de fer ou de plomb; car on est encore obligé, dans cette circonstance, de doser l'acide par différence.

N'est-il pas facile de concevoir, d'après ce qui précède, combien il faudrait de courage et surtout de patience pour entreprendre, à l'aide des méthodes que nous venons d'examiner, un travail dans lequel on se proposerait de déterminer soit un des rôles physiologiques, soit un des rôles pathologiques de l'acide phosphorique ; car, pour arriver à des résultats rigoureux, il faut, de toute nécessité, multiplier les observations, les analyses, et le peu que nous avons dit laisse prévoir des difficultés insurmontables.

Quant au dosage de l'acide phosphorique à l'aide du phosphate ammoniaco-magnésien, ce procédé est beaucoup plus infidèle qu'on le pense généralement ; la solubilité de ce phosphate double dans les sels ammoniacaux est assez considérable pour qu'il en reste toujours une quantité assez grande dans les liqueurs où la précipitation s'est opérée, parfois même il peut ne point se former de précipité si la liqueur est peu riche en phosphates.

En admettant même qu'il n'existe dans la liqueur que la quantité de sels ammoniacaux strictement nécessaire pour s'opposer à la précipitation de la magnésie par l'ammoniaque, la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien dans l'eau ammoniacale cause toujours des pertes sensibles, puisqu'il faut souvent employer de grandes quantités d'eau de lavage, afin de débarrasser le précipité des sels étrangers au sein desquels il s'est déposé.

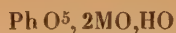
Des nombres feront encore mieux saisir les faits ci-dessus : admettons qu'il se soit déposé dans une liqueur 1 gramme de phosphate ammoniaco-magnésien, ce précipité s'étant formé au milieu de sels étrangers solubles, il faudra, pour le laver, au moins 1,000 grammes d'eau distillée. En admettant comme coefficient de solubilité du phosphate double le nombre $\frac{1}{13000}$, on trouve que, dans cette expérience, la perte s'élève à 0^{gr},066 ; encore n'avons-nous pas tenu compte de la quantité de liquide dans lequel le précipité s'est déposé.

Pourrait-on, à l'aide d'une correction, éviter cette perte ?

Nous ne le pensons pas, car le coefficient de solubilité du sel double varie avec la quantité et la nature des sels contenus dans la liqueur où il se dépose de telle sorte, qu'il arriverait souvent que la correction serait ou trop faible ou trop forte.

Le phosphate de baryte ne présenterait peut-être pas les mêmes inconvénients; car, bien que nous n'ayons pas recherché directement son coefficient de solubilité, il nous a semblé, dans nos recherches, être beaucoup plus faible que celui du phosphate ammoniaco-magnésien; mais à combien d'erreurs n'exposerait-il pas, si la liqueur contenait des sulfates, des carbonates, etc.

Lorsqu'on emploie au dosage de l'acide phosphorique contenu dans les phosphates des formes :



l'azotate d'argent, l'azotate de plomb, l'azotate de protoxyde de mercure, ou enfin le sesquichlorure de fer, on s'expose à perdre une grande quantité d'acide phosphorique. Dans la réaction, en effet, l'eau basique du phosphate se trouve remplacée par des équivalents correspondants d'oxydes métalliques, et la liqueur dans laquelle se dépose le précipité devient tellement acide, qu'elle contient en dissolution une partie notable du phosphate déposé.

Voici les expériences à l'aide desquelles il nous a été facile de démontrer le fait précédent :

1° On prit une solution de phosphate de soude dans laquelle on versa peu à peu de l'azotate d'argent parfaitement neutre, jusqu'à ce qu'il ne se formât plus de précipité, on jeta le tout sur un filtre; la liqueur limpide fut traitée par un excès d'hydrogène sulfuré, afin de précipiter, l'argent après une nouvelle filtration, on chassa l'hydrogène sulfuré par la chaleur, et le liquide obtenu, neutralisé par la potasse et acidulé par l'acide acétique, donna un précipité très-abondant par le phosphate d'uranium.

2° On opéra de la même manière avec l'azotate de plomb et de

protoxyde de mercure, ces sels étant aussi neutres que possible, et dans ce cas encore le précipité de phosphate démontra qu'il restait une quantité très-considérable d'acide phosphorique dans la liqueur.

3° La même solution de phosphate de soude ayant servi dans les expériences précédentes fut précipitée par du sesquichlorure de fer chimiquement neutre en quantité strictement nécessaire ; la liqueur filtrée fut traitée par du sulfhydrate d'ammoniaque. Le liquide, filtré de nouveau afin de séparer le sulfure de fer, fut porté à l'ébullition avec un léger excès d'acide chlorhydrique pour se débarrasser de l'hydrogène sulfuré. Après une nouvelle filtration, pour séparer le soufre, et neutralisation complète, on obtint, avec l'azotate d'uranium et un peu d'acide acétique, un précipité très-volumineux de phosphate.

Du reste, en prenant une portion de la liqueur dont on avait séparé le phosphate de fer par le filtre, et y versant directement de l'azotate d'uranium, il se forma par l'ébullition une grande quantité de phosphate d'uranium.

Le chlorure de fer ayant servi dans la réaction précédente ne donna rien par le même réactif.

Comme on le voit, dans ces recherches, nous avons suivi rigoureusement le système des expériences comparatives, sans lequel, à notre avis, il est impossible d'obtenir des résultats certains.

Il résulte donc, des faits que nous venons de rapporter, qu'il est impossible de doser directement l'acide phosphorique dans la plupart des phosphates à l'aide des azotates d'argent, de plomb, et de protoxyde de mercure, ainsi qu'en employant le sesquichlorure de fer, par suite de la quantité considérable de phosphate qui reste en dissolution.

L'insuffisance des procédés de dosage de l'acide phosphorique actuellement employés étant démontrée par les expériences qui précèdent, il importait de connaître jusqu'à quel point l'azotate d'uranium méritait la préférence sur les autres réactifs.

Il me fallait pour cela déterminer le coefficient de solubilité du

phosphate d'uranium : deux procédés se présentaient pour obtenir ce résultat. Le premier consistait à préparer du phosphate d'uranium pur, à le traiter par l'eau distillée bouillante, puis à évaporer un certain poids de la liqueur, et à peser le résidu; en représentant par P le poids de la liqueur évaporée, et par p le poids du résidu, $\frac{p}{P}$ eût été le coefficient cherché.

J'ai tenté d'employer ce procédé, mais force m'a été de l'abandonner; car, après avoir évaporé 300 grammes de liquide, nous n'avons pas été peu surpris de ne rien trouver de pondérable dans notre capsule de platine.

Le second procédé consistait à prendre une liqueur dont la richesse en acide phosphorique était parfaitement connue, et à chercher jusqu'à quel degré de dilution on pouvait arriver, tout en obtenant avec l'azotate d'uranium un précipité de phosphate appréciable; c'est ce procédé qui nous a servi, et on verra par la suite qu'il pouvait seul être employé.

La liqueur dont je me suis servi pour déterminer la solubilité du phosphate d'uranium contenait une quantité de phosphate de soude telle qu'elle renfermait 0^{sr},001 d'acide phosphorique, supposé anhydre, pour chaque centimètre cube; ce liquide nous est déjà connu sous le nom de liqueur n° 1.

1° On prit 1 centimètre cube de la liqueur n° 1, et on y ajouta assez d'eau distillée pour en faire 100 c. c.; on prit 5 c. c. de ce liquide, qui, après avoir été acidulé par une goutte d'acide acétique, donna un précipité facilement appréciable avec l'azotate d'uranium. Nous désignerons cette liqueur par le nom de n° 2; elle renferme, comme on le voit, 1 cent millième d'acide phosphorique.

2° Cinquante centimètres de liqueur n° 2 furent additionnés d'eau distillée en assez grande quantité pour former 100 centim. cubes. 10 c. c. de ce liquide fournirent encore, avec l'azotate d'uranium, un précipité très-facile à constater; cependant elle ne renfermait plus que 5 millièmes d'acide phosphorique. Pour faire ces expé-

riences, j'ai employé un tube bouché étroit, long d'environ 20 centimètres. La liqueur précédente portera le n° 3.

3° On fit 100 c. c. avec 50 c. c. de liqueur n° 3, en y ajoutant une quantité d'eau distillée convenable. Cette nouvelle liqueur, qui portera le n° 4, donna encore un précipité avec l'azotate d'uranium. Pour cela, on en prit 20 c. c. dans le tube bouché précédent; on y ajouta une goutte d'acide acétique faible et 3 à 4 gouttes de solution d'azotate d'uranium; on eut le soin de laisser le tube dans une position verticale pendant douze heures; quelques secousses déterminèrent rapidement la réunion au fond du tube des flocons de phosphate épars sur les parois. Le liquide renfermait, comme on peut le constater, 25 dix-millionièmes d'acide phosphorique; il formera le n° 4.

4° Désespérant presque de trouver la limite de solubilité du phosphate d'uranium, nous tentâmes cependant une dernière expérience.

On prit 25 c. c. du liquide n° 4, on en fit 100 c. c., qui furent placés dans un grand tube bouché de 1 mètre de longueur; on ajouta une goutte d'acide acétique faible, 6 gouttes d'azotate d'uranium; puis on chauffa avec précaution la liqueur dans le tube jusqu'à la température d'environ 80°; on plaça le tube dans une position verticale, et on l'abandonna vingt-quatre heures à lui-même, en le recouvrant d'un vase en verre. Après ce temps, on imprima quelques secousses au tube, afin de déterminer la chute des flocons adhérents aux parois, et après une heure, il fut facile d'apercevoir, d'une *manière distincte*, les flocons de phosphate au fond du tube.

La liqueur précédente ne renfermait plus que 62 cent-millionièmes d'acide phosphorique; nous avons la conviction qu'il serait possible d'obtenir encore un précipité dans une liqueur moitié moins riche.

Pour éviter toutes les objections que pourrait soulever cette insolubilité *presque incroyable*, qui rapproche le phosphate d'uranium de l'insolubilité de l'acide silicique, il me faut indiquer les précau-

tions dont je me suis entouré pour éviter les erreurs. J'ai pris un long tube en verre qui fut nettoyé avec le plus grand soin à l'aide de papier à filtre blanc, je fermai ce tube à l'une de ses extrémités, après l'avoir nettoyé de nouveau au papier, et enfin lavé cinq à six fois à l'eau distillée, pour enlever les fibres laissées par le papier; on le remplit d'eau distillée, puis on l'examina avec soin, pour s'assurer qu'il n'y avait plus de corps étranger en suspension.

Certain d'avoir ainsi un vase aussi net que possible, je versai la solution de phosphate acidulée, puis celle d'azotate d'uranium, ainsi qu'il a été dit plus haut, et le tube, maintenu dans une position verticale, fut recouvert d'un vase en verre. Pour n'avoir aucun doute sur la valeur de cette expérience, j'ai agi comparativement dans un tube semblable au premier, et contenant les mêmes quantités d'eau distillée, d'acide acétique et d'azotate d'uranium; puis, chauffé à la même température, il ne s'est pas formé de *précipité* dans ce dernier.

Ces détails pourront paraître superflus, il nous était facile de les supprimer, nous en avons été tenté; mais nous avons préféré être plutôt taxé de minutie que d'inexactitude.

Le précipité obtenu par nous dans l'expérience précédente est donc bien du phosphate d'uranium, reconnaissable du reste à sa forme floconneuse, qui ne l'empêche point de se déposer avec rapidité, à sa teinte légèrement jaunâtre, à son peu de solubilité dans l'acide acétique.

Complètement rassuré sur l'insolubilité du phosphate d'uranium, il nous fut permis de songer à son emploi pour le dosage de l'acide phosphorique dans tous les corps qui le renferment, en simplifiant ainsi les procédés proposés pour le même objet.

Afin de donner au procédé que je propose toute la précision désirable, il me fallait partir de composés chimiques parfaitement connus.

Le phosphate de soude m'offrant toutes les garanties désirables,

je me suis servi du phosphate purifié employé dans les expériences précédentes, et dont la composition était parfaite.

L'insolubilité presque absolue du phosphate d'uranium et la rapidité avec laquelle il se dépose des liqueurs dans lesquelles il se forme permettent d'employer au dosage de l'acide phosphorique soit la méthode par précipitation, soit la méthode des liqueurs titrées.

Quand on veut opérer par précipitation, voici les conditions qui m'ont paru les plus favorables pour obtenir des résultats exacts :

On prend une liqueur renfermant un phosphate, et aussi neutre que possible, puis on l'acidule fortement avec l'acide acétique; on verse alors un excès d'azotate d'uranium, et on porte à l'ébullition, en ayant soin de la maintenir quelques minutes.

Dès que le ballon est retiré du feu, le phosphate commence à se déposer; en moins de cinq minutes, la précipitation est complète, une liqueur *parfaitement limpide* surnage un précipité très-dense et facile à laver par décantation.

On continue les lavages avec de l'eau distillée chaude, quand l'acide phosphorique a été précipité d'un phosphate alcalin; si au contraire cet acide a été précipité directement de sa combinaison avec la chaux, il est absolument nécessaire d'aciduler l'eau distillée qui sert aux lavages avec de l'acide acétique, afin d'enlever la petite quantité de chaux entraînée par le phosphate d'uranium pendant sa précipitation; de cette manière, on obtient un phosphate complètement exempt de chaux.

Après les phosphates, le cyanure jaune de potassium est le réactif le plus sensible des sels d'uranium; il forme avec eux un précipité brun rougeâtre, analogue à celui qu'il donne dans les sels de cuivre, et si la liqueur ne contient que des traces d'oxyde d'uranium, on obtient une coloration rose très-visible en opérant dans un tube bouché dont le fond repose sur un papier blanc ou sur une assiette en porcelaine.

Il est donc facile de constater le moment où le phosphate d'ura-

nium est complètement lavé ; arrivé à ce point, on verse le précipité sur le filtre et on l'y laisse égoutter.

En plaçant alors le filtre sur du papier sans colle, le phosphate prend assez de consistance pour qu'il soit possible de le réunir sur une très-petite portion de la surface du filtre, en pliant celui-ci successivement autour de différents diamètres ; pour détacher ce précipité du filtre, il suffit alors de porter l'extrémité de l'index au centre du filtre et en dessous, puis d'en promener l'extrémité parallèlement à l'axe du précipité, en le ramenant vers la circonférence ; en imprimant au papier une légère flexion, le phosphate se détache avec la plus grande netteté, et il n'en reste que peu de traces sur le filtre.

Le phosphate d'uranium ayant été placé dans le creuset en platine, on dessèche le filtre à l'étuve, puis on l'incinère sur le couvercle du creuset. Quand on prend le soin de brûler le filtre par portion, en ayant soin d'attendre que la portion précédente soit complètement incinérée avant d'en ajouter une autre, on obtient des cendres d'un beau jaune clair.

Si au contraire on avait opéré autrement, les cendres seraient plus ou moins grisâtres ou même complètement brunes, par suite de la formation d'un phosphure ; il suffit, dans ce cas, de laisser refroidir la capsule et d'ajouter sur les cendres quelques gouttes d'acide azotique. En chauffant de nouveau, on obtient presque toujours, dès la première fois, un résidu d'un beau jaune ; s'il n'en était pas ainsi, il faudrait employer de nouveau l'acide azotique.

L'emploi de l'acide présente l'inconvénient de faire adhérer les cendres au platine et de s'opposer ainsi à leur réunion facile avec le reste du phosphate ; cette difficulté disparaît quand on possède un couvercle pouvant s'adapter au creuset et par sa face concave et par sa face convexe.

Il est toujours préférable d'éviter la formation du phosphure, car la réunion des cendres au reste du précipité devient facile : il suffit

alors de porter le creuset et le phosphate au rouge, à l'aide de la lampe à alcool.

Si, au lieu d'opérer comme nous venons de le dire, on jetait sur le filtre les eaux de lavage tenant en suspension une partie du précipité, on ralentirait tellement la filtration, qu'elle demanderait dans ce cas au moins *dix fois* plus de temps ; tandis qu'en opérant le lavage dans le ballon, la filtration devient tellement rapide, qu'il est presque impossible d'alimenter trois filtres de 7 centimètres de rayon, et une demi-heure suffit la plupart du temps pour laver trois précipités.

Un des nombreux avantages que présente l'oxyde d'uranium dans le dosage de l'acide phosphorique, c'est de former un phosphate dont l'équivalent est extrêmement élevé ; l'équivalent de l'uranium étant de 750, celui de son sesqui-oxyde est égal à 1800 ; de plus, comme ce sesqui-oxyde, en se combinant aux acides, joue le rôle d'un protoxyde, le phosphate tribasique d'oxyde d'uranium possède la formule $3U^2 O^3$, $Ph O^5$, dont l'équivalent est 63000 : l'acide phosphorique, dans cet équivalent, n'entre que pour un septième.

En admettant donc que dans une analyse de ce genre on commit, chose impossible, une erreur d'un centigramme, relativement à l'acide phosphorique, cette erreur se réduirait à 0^{gr},00143, c'est-à-dire presque à rien.

Lorsqu'au lieu d'opérer par précipitation, ce qui exige toujours un certain temps, on désire opérer par la méthode des liqueurs titrées, toujours plus rapide, voici la marche que je conseille de suivre et à laquelle je suis arrivé après de nombreuses et fatigantes recherches que je crois inutile de rapporter ici. Si on a affaire à un phosphate soluble dans l'eau, il suffit d'en prendre un gramme et d'en former un litre de liqueur à l'aide d'une quantité suffisante d'eau distillée.

Si, au contraire, on veut rechercher l'acide phosphorique contenu dans une substance renfermant un phosphate insoluble, on en pèse 1 ou 2 grammes suivant la richesse présumée, puis on calcine

avec cinq à six parties de carbonate de soude pur et fondu ; on traite alors par l'eau distillé pour éliminer la base insoluble et dissoudre le phosphate alcalin, on lave avec soin le résidu par décantation, les liqueurs réunies sont neutralisées par l'acide azotique, et on en forme un litre.

Bien que mes recherches m'aient permis de séparer l'acide phosphorique de presque tous les phosphates insolubles, sans employer la calcination avec le carbonate de soude, comme ce travail n'est pas encore achevé, j'ai préféré indiquer le procédé précédent, qui donne de beaux résultats, et dont on fait fréquemment usage.

Les liqueurs étant ainsi préparées, on procède à l'analyse de la manière suivante :

On place, dans un petit ballon ou une fiole à médecine d'une capacité de 200 c. c., 50 c. c. d'une solution d'azotate d'uranium, purifié avec le plus grand soin, et contenant $4^{\text{re}},416$ d'azotate d'uranium par litre. D'après le calcul, chaque centimètre cube de cette liqueur représente $0^{\text{re}},0005$ d'acide phosphorique anhydre.

En employant des quantités aussi faibles, il est cependant possible d'obtenir des résultats très-rigoureux.

On verse, dans les 50 c. c. de liqueur d'uranium, quelques gouttes d'une solution de potasse caustique, afin de précipiter l'oxyde d'uranium, que l'on redissout ensuite en ajoutant goutte à goutte dans la liqueur de l'acide acétique faible, de manière à rendre le liquide neutre.

Il est important d'employer toutes ces précautions, afin d'éviter les erreurs qui pourraient résulter de la présence d'un ou de deux équivalents d'eau dans la constitution du phosphate ; dans ce cas, une portion de l'acide azotique, de l'azotate d'uranium, devenant libre, pourrait retenir en dissolution une petite portion du phosphate d'uranium ; l'acide acétique étant presque sans action sur ce sel, sa présence dans la liqueur ne saurait troubler les résultats. On verse alors goutte à goutte, à l'aide d'une burette graduée, la solution de phosphate dans la liqueur uranique froide ; il se forme,

dès la première goutte, un trouble qui va en augmentant; le précipité se dépose en quelques secondes, tandis qu'une liqueur parfaitement limpide le surnage.

Pour s'éclaircir sur la marche de l'analyse, on plonge de temps en temps une baguette en verre dans le liquide limpide, de manière à en enlever une goutte très-petite, et on pose l'extrémité mouillée de cette baguette sur la paroi d'une soucoupe en porcelaine, sur laquelle on a étendu une goutte d'une solution de cyanure jaune de potassium (1 p. cyanure jaune pour 25 p. d'eau distillée); on obtient une trace rougeâtre d'autant plus foncée que la quantité d'oxyde d'uranium contenu dans la liqueur est plus considérable. Après chaque addition de phosphate, il est nécessaire de tracer un trait pour s'assurer de l'état de la liqueur.

Lorsque la coloration produite sur la soucoupe est très-foncée, on peut ajouter hardiment le phosphate.

La coloration obtenue est-elle au contraire très-faible, on n'ajoute plus le phosphate que goutte à goutte, en ayant soin d'essayer l'action du liquide sur le cyanure jaune. L'opération est terminée, quand la teinte fournie par ce réactif n'est plus sensible.

Il est important de n'employer pour essai que la liqueur limpide; car, le phosphate d'uranium lui-même étant coloré par le cyanure jaune, on pourrait croire que l'analyse n'est pas encore terminée quand déjà elle l'est depuis longtemps, et on commettrait ainsi des erreurs considérables.

Il est enfin une précaution qu'il faut bien se garder d'omettre, sous peine d'obtenir des résultats fautifs. Il faut avoir soin que la liqueur dans laquelle on ajoute le phosphate ne soit pas trop acide; car une quantité *impondérable* de phosphate d'uranium reste dans cette liqueur, et comme le cyanure est un réactif des sels d'uranium au moins aussi sensible que les phosphates, il en résulte que dans ce cas on obtient encore un trait rose avec ce cyanure, bien que tout l'oxyde d'uranium soit déjà transformé en phosphate. Quand on opère sur des phosphates de la forme $\text{Ph O}^5 2\text{MO}$, HO, il y a

toujours un équivalent d'acide azotique de l'azotate d'uranium mis en liberté ; aussi ai-je soin d'ajouter de temps en temps de la potasse diluée à la liqueur uranique, de manière à lui conserver une légère acidité. Si par hasard on ajoutait un peu trop de potasse, ce qu'on reconnaît à la teinte d'un *jaune vif* que prend le précipité, une goutte ou deux d'acide azotique étendu d'eau ramène la liqueur à une réaction acide convenable.

SECONDE PARTIE.

ACTION PHYSIOLOGIQUE ET TOXICOLOGIQUE DE L'AZOTATE D'URANIUM.

Jusqu'à présent, l'action de l'azotate d'uranium sur l'économie animale n'a été l'objet d'aucune recherche.

J'ai pensé qu'il était d'autant plus intéressant d'étudier cette question, que depuis quelques années, ce sel se trouve assez abondamment répandu dans les verreries où on l'emploie à la coloration des verres.

Appliqué sur la langue même en solution étendue, l'azotate d'uranium produit instantanément une sensation d'astringence très-énergique, analogue à celle du tannin ; cette sensation est suivie d'une saveur légèrement douceâtre, n'offrant rien de métallique ; les liqueurs, contenant de l'albumine et de la gélatine, précipitent abondamment par l'azotate d'uranium ; le sérum du sang se prend presque en masse, lorsqu'on emploie une solution concentrée d'azotate.

Il était facile de prévoir qu'avec de semblables propriétés, l'azotate d'uranium produirait rapidement la mort par son introduction directe dans la circulation.

Je n'ai même pas tenté d'opérer ainsi, l'expérience m'ayant appris que tous les corps capables de coaguler le sang produisent rapidement la mort par suite de l'obstacle mécanique qu'apporte à la circulation le coagulum formé, et en dehors du reste de toute action toxique.

Je préférerais injecter l'azotate directement dans l'estomac, afin de me placer dans les circonstances où se produisent le plus ordinairement les empoisonnements.

De plus, je choisis pour mes premières recherches les lapins, bien que leur régime alimentaire soit très-différent de celui de l'homme, parce qu'ils offrent l'immense avantage de ne pas vomir ce qu'on leur introduit dans l'estomac.

On peut ainsi se passer de la ligature de l'œsophage, qui, à mon avis, a été trop vantée par les uns, trop rabaisée par les autres.

La ligature de l'œsophage peut présenter quelque avantage, quand il s'agit de déterminer si une substance introduite dans l'estomac est toxique à faible dose, pourvu toutefois qu'elle produise son action vénéneuse en deux ou trois jours; car, de l'aveu même des personnes qui ont le plus préconisé la ligature de l'œsophage, cette opération peut seule faire périr un chien bien portant en cinq ou six jours. Il est donc évident que dès le quatrième jour au plus tard, il survient dans l'organisme des altérations résultant de l'opération, et qui peuvent être attribuées à la substance toxique.

Lorsque le poison ne produit son effet qu'après un assez long temps, il faut, de toute nécessité, rejeter la ligature de l'œsophage, qui pourrait faire périr l'animal avant que le toxique n'ait produit son action.

Pour bien étudier les phénomènes physiologiques et les altérations organiques produites par un corps toxique, il est important de se placer dans des circonstances identiques à celles où, par suite d'accidents ou de crime, cette même substance peut être introduite dans l'estomac de l'homme.

Alors seulement on peut se permettre d'affirmer que chez l'homme, ainsi que chez l'animal, les phénomènes produits sont bien le fait du poison, et non celui de circonstances étrangères.

Aussi, pour moi, la ligature de l'œsophage ne doit être employée que dans des cas spéciaux, et non comme une méthode générale; car elle peut, si on en abuse, conduire à de graves erreurs.

1^{re} expérience.

On injecta dans l'estomac d'un lapin 0^{sr},50 d'azotate d'uranium, dissous dans 20 gram. d'eau distillée, après l'injection, l'animal, qui est très-vif, reste comme stupéfié pendant quelques minutes, et reprend bientôt ses habitudes ordinaires.

L'urine prise avant l'injection est trouble et ne présente pas de sucre avec le tartrate de cuivre dissous dans la potasse.

Une heure après, on se procura à grand'peine quelques gouttes d'urine teinte de sang, qui n'offrit pas la moindre trace de sucre.

Obligé de faire un voyage, j'abandonnai l'animal, qui mourut quatre jours après l'injection, et dont je ne pus faire l'autopsie.

2^e expérience..

On introduisit, à l'aide d'une sonde, 1 gr. d'azotate d'uranium, dissous dans 30 gr. d'eau distillée, dans l'estomac d'un lapin vigoureux et très-vif.

Après quelques instants de stupéfaction, l'animal reprit ses allures ordinaires, sans paraître souffrant; il sembla même manger pendant les deux premiers jours; mais, en examinant les carottes dont on le nourrissait habituellement, on vit qu'elles étaient à peine entamées, bien que l'animal s'en approchât fréquemment et qu'il fit jouer les mâchoires.

Une heure après l'injection, l'animal rendit une assez grande quantité d'urine limpide et pourtant alcaline; à partir de ce mo-

ment, l'animal ne rendit, pendant toute la durée de l'expérience, ni excréments solides ni excréments liquides. L'urine recueillie ne renfermait pas de sucre ; on ne put y constater l'existence de l'uranium.

Le second et le troisième jour, l'animal n'offrit rien de particulier ; il continue à se promener dans le laboratoire, sans paraître affaibli ; la respiration est plus rapide, le pouls est à peine perceptible, le cœur est un peu ralenti. Je tentai, mais en vain, de me procurer de l'urine.

Le quatrième jour au matin, je trouvai l'animal étendu sur le ventre ; les pattes antérieures et postérieures étaient paralysées du mouvement ; la sensibilité y existait encore, bien que considérablement affaiblie.

Le thermomètre, placé dans le rectum, marque 35°. Je cherche à réchauffer l'animal, qui mourut vers trois heures, juste quatre jours après l'injection. Au moment de la mort, le thermomètre marque encore 35° dans le rectum.

A midi, je pus obtenir quelques gouttes d'urine, dans lesquelles il me fut facile de constater l'existence d'une *grande quantité de sucre*, à l'aide du tartrate de cuivre alcalin.

Autopsie. En enlevant la peau de l'animal, on trouve tous les muscles décolorés, et en ouvrant l'abdomen, on vit quelle était la cause de cette décoloration ; il s'était produit, en effet, une hémorrhagie abondante, qui avait donné naissance à un caillot volumineux occupant toute la longueur de la cavité abdominale ; cette hémorrhagie provenait d'une rupture de l'aorte au niveau de l'embranchement de l'artère rénale gauche.

Langue. La langue est décolorée, elle ne présente rien de particulier.

OEsophage. L'œsophage, très-pâle, offre une légère teinte jaunâtre ; il semble un peu rétracté ; ses parois, plus épaisses que d'ordinaire, présentent une consistance plus grande qu'à l'état normal.

Estomac. L'estomac, très-pâle également, paraît rétracté sur les substances alimentaires qu'il renferme, et dont le poids est environ de 100 gr. ; en pratiquant une incision sur la grande courbure, on voit les parties divisées s'éloigner l'une de l'autre, et laisser à nu les aliments qu'elles recouvrent.

La face externe ou péritonéale ne présente rien de remarquable.

La face interne, débarrassée des débris d'aliments, laisse voir une muqueuse ramollie dans toute son étendue ; on remarque quelques rares taches noires, de 3 à 4 millimètres de diamètre ; le manche du scalpel détache facilement la muqueuse, alors on peut apercevoir un commencement d'érosion de la couche musculieuse, située au-dessous des taches.

Le pylore est fortement contracté.

Intestin grêle. L'intestin grêle, décoloré, ne renferme aucun résidu d'aliments ; ses parois sont plus épaisses et plus résistantes qu'à l'état normal.

Gros intestin. Le gros intestin, et surtout le cœcum, renferme des matières fécales assez abondantes, formant une pâte fine d'une odeur désagréable.

Le rectum, très-long chez le lapin, ne renferme que deux petites masses de matières fécales, n'offrant pas la forme sphérique de celles qu'on y rencontre ordinairement. Ajoutons qu'au moment de la mort, les intestins n'offrirent aucun mouvement péristaltique, et qu'il existait dans la cavité abdominale environ 30 gr. de sérosité limpide.

Cavité thoracique. En ouvrant la cavité thoracique, on trouve environ 10 gr. de sérosité légèrement colorée en jaune et parfaitement limpide.

Le péricarde en renferme également quelques gouttes.

Cœur. Le cœur offre une distension assez considérable de l'oreillette et du ventricule droit ; il en est de même des artères pulmonaires.

L'oreillette et le ventricule gauches ne contiennent que quelques gouttes de sang.

L'aorte, presque absolument vide, est revenue sur elle-même; en l'examinant avec soin, on découvre, près de l'artère rénale gauche, la rupture dont nous avons parlé, et que fermait alors le caillot.

Trachée. La trachée n'offre rien d'important.

Poumons. Les poumons, presque complètement hépatisés, n'offrent de tissu perméable que vers leur sommet et leurs bords; ces dernières parties surnagent quand on les plonge dans l'eau, tandis que les portions hépatisées tombent lourdement au fond du vase.

Foie. Le foie, un peu moins coloré qu'à l'état normal, est un peu plus consistant qu'à l'ordinaire; la vésicule du fiel est fortement distendue.

Rate. La rate, petite, paraît ratatinée; les reins, un peu décolorés à leur extérieur, présentent un pointillé excessivement riche; les parties corticale et tubuleuse présentent leur coloration normale. Il n'existe pas de liquide dans les bassinets et les uretères.

Vessie. La vessie, revenue sur elle-même, ne renferme pas d'urine; sa muqueuse est alcaline.

Caillot. Une partie du caillot trouvé dans l'abdomen fut délayée dans l'eau; on porta à l'ébullition, afin de coaguler les substances albuminoïdes; le liquide obtenu donna, avec le tartrate de cuivre alcalin, un précipité abondant de protoxyde de cuivre. La sérosité de la cavité thoracique, et celle de la cavité abdominale, donnèrent également une réduction avec le même réactif.

Foie. Une partie du foie, réduite en pulpe, fut portée à l'ébullition avec de l'eau; le liquide obtenu ne donna pas trace de sucre avec le tartrate de cuivre alcalin.

Rate. La rate ne donna rien avec le même réactif.

Reins. Les reins ne renfermaient pas de sucre.

Poumons. Les poumons, après avoir été bouillis avec de l'eau, donnèrent un liquide qui ne réduisit pas le cuprotartrate de potasse.

3^e expérience.

On injecta dans l'estomac d'un lapin vigoureux et provenant de la même portée que le précédent, 2 grammes d'azotate d'uranium dissous dans 20 grammes d'eau; l'animal sembla manger pendant les deux premiers jours, bien qu'en réalité il n'introduisit que très-peu d'aliments dans son estomac. Le premier jour, il rendit une assez grande quantité d'urine limpide et alcaline; les jours qui suivirent, il fut impossible de s'en procurer, même en pressant la vessie.

A partir du deuxième jour, les excréments solides disparurent complètement.

Le troisième, le quatrième, le cinquième et le sixième jour, l'animal conserva toute son agilité et ne paraissait pas souffrant; déjà même je commençais à penser que bien qu'ayant pris deux fois autant d'azotate d'uranium que le précédent, ce lapin ne mourrait pas. Cependant la respiration était plus accélérée depuis le quatrième jour.

Le matin du septième jour, je trouvai l'animal mort et complètement froid.

Autopsie. En enlevant la peau de l'animal, on trouva les capillaires cutanés fortement injectés; les muscles offrent une couleur d'un rouge insolite; il en est de même de tout les organes, et je signale ici ce fait, afin de ne plus y revenir dans la description de chaque organe.

OEsophage. L'œsophage, complètement vide, est rétréci, et ses parois paraissent plus épaisses.

Estomac. L'estomac, au lieu d'être moulé sur les matières qu'il renferme, présente un assez grand espace vide; on dirait que surpris par la substance toxique au moment de sa plus grande distension, il a subi une espèce de tannage qui l'a empêché de revenir sur

lui-même, quand les substances alimentaires ont diminué de volume. Sa face externe, pâle et un peu jaunâtre, fait ressortir les capillaires veineux fortement injectés.

Les parois stomacales présentent une consistance particulière, elles *crient* sous les ciseaux quand on les coupe.

La surface interne, légèrement acide, est tapissée par la muqueuse ramollie et presque à l'état de mucilage, qu'enlève facilement le manche du scalpel ; il existe des taches noires, recouvrant des érosions assez profondes, comparables à celles qu'on rencontre dans l'iléon des typhoïques.

Le pylore est fortement contracté ; il existe à peu près 60 grammes d'aliments dans l'estomac.

Intestin. Tout l'intestin est vide, excepté le cœcum et une partie du colon, où les excréments se sont réunis ; le rectum ne renferme rien ; les valvules conniventes du gros intestin, qui sont fortement développées chez le lapin, offrent une coloration noire assez foncée.

Les parois de tous les intestins sont épaissies et plus résistantes qu'à l'état normal.

Cavité thoracique. En ouvrant avec soin la cavité thoracique, je trouvai les deux cavités pleurales remplies presque complètement par une sérosité limpide et peu colorée, qui fut recueillie.

Cœur. Les cavités droites du cœur, ainsi que les artères pulmonaires, sont distendues par le sang ; il en est de même des veines caves inférieure et supérieure, en un mot, de toutes les veines.

Les cavités gauches du cœur et l'artère aorte renferment une petite quantité de sang.

La trachée n'offre rien d'anormal, mais les poumons sont *complètement engoués* ; quelques parties plongées dans l'eau surnagent, le plus grand nombre tombe rapidement au fond.

Cavité abdominale. L'abdomen présente aussi une quantité assez considérable de sérosité limpide.

Foie. Fortement coloré, le foie est coloré en jaune sur son bord

antérieur et dans tous les points de sa face inférieure qui sont en contact avec l'estomac.

Rate. La rate est petite et crispée.

Pancréas. Cet organe n'offre de remarquable que sa coloration rouge, commune du reste à tous les autres organes.

Reins. Les reins n'offrent pas à leur surface le pointillé signalé chez l'animal précédent; leur bassinets ne renferme pas d'urine.

Vessie. La vessie, contractée, est complètement vide.

Recherche du sucre. Tous les organes, examinés successivement à l'aide du cuprotartrate de potasse, n'ont point offert de trace de sucre; le sang de la veine cave inférieure nous a seul donné une réduction excessivement faible.

4^e expérience.

On fit dissoudre 4 grammes d'azotate d'uranium dans 30 gram. d'eau distillée, et à l'aide d'une sonde, on tenta d'injecter la solution dans l'estomac d'un chien. Cette opération réussit bien chez les animaux dociles, quand on a soin de les museler avec une ficelle et de passer la sonde derrière les canines, où il existe un assez grand espace; mais, chez les animaux turbulents, elle devient souvent impossible, et la sonde, poussée par la langue entre les molaires, se trouve parfois trouée. Ne pouvant réussir à l'aide de cette méthode sur le chien robuste qui me servait, j'imaginai de passer la sonde par l'une des fosses nasales, et l'injection devint alors très-facile.

Le chien qui m'a servi était de forte taille, d'un embonpoint rare, et pouvait avoir trois à quatre ans.

L'animal, immédiatement après l'injection, parut inquiet; dix minutes après, il rendit un petite quantité d'excréments solides, et n'en rendit plus pendant tout le temps que dura l'expérience.

Deux heures après l'injection, il rejeta à peu près 1 kilogramme de viande qu'il avait mangée quatre à cinq heures auparavant, et

une grande partie de l'azotate d'uranium. A partir de ce moment, l'animal ne poussa pas un seul cri : il restait constamment couché ; ses muscles étaient animés de trépidations.

Le second jour, l'animal fut pris de vomissements de matières d'un beau jaune, dans lesquelles je ne retrouvai pas d'uranium.

Le poulx est petit et serré, ou bien large et lent ; la soif est vive, et peu de temps après que l'animal a bu, les vomissements reparaissent. *Une seule fois*, après avoir bu copieusement, il rendit une grande quantité d'urine *alcaline*, qu'il me fut possible de recueillir pendant qu'il urinait ; cette urine réduisit complètement le cuprotartrate de cuivre avec lequel je le fis bouillir ; j'en mêlai alors une grande partie avec de la levure de bière, il me fut possible de recueillir de l'acide carbonique en abondance et d'extraire un peu d'alcool de la liqueur fermentée.

Le troisième jour, même état ; seulement les matières vomies sont complètement vertes, toujours filantes, mais d'une consistance moins grande que celles de la veille ; la marche est chancelante, l'animal est triste et répond à peine aux caresses, il ne se lève que pour vomir ou pour boire ; il ne rend aucune espèce d'excréments.

Les trois jours qui suivirent se passèrent de la même manière, seulement la respiration sembla plus difficile.

L'animal mourut dans la nuit du sixième au septième jour. La durée de l'action toxique de l'azotate d'uranium a donc été exactement la même pour le lapin qui précède et le chien de cette expérience.

Autopsie. La roideur cadavérique est très-grande ; l'animal a beaucoup perdu de son embonpoint, les flancs sont fortement excavés.

En détachant la peau de l'animal, les capillaires cutanés sont fortement distendus par du sang noir et liquide qui s'écoule dès qu'on vient à couper les vaisseaux où il est renfermé.

Cavités thoracique et abdominale. Ces deux cavités ne présentent

pas la moindre trace d'épanchement, mais les organes qu'elles renferment sont fortement injectés de sang noir.

Langue et œsophage. La langue est pendante et ne présente rien de remarquable. L'œsophage, fortement coloré, paraît revenu sur lui-même; ses parois sont épaissies et ont pris une consistance plus considérable que celle qu'elles présentent habituellement.

Estomac. L'estomac, malgré six jours d'abstinence, ne s'est point contracté; surpris, ainsi que je l'ai dit plus haut, au moment de la digestion, par l'azotate d'uranium, il paraît avoir été frappé de paralysie; car, bien qu'il renferme environ 500 grammes de liquide, sa cavité est au moins trois fois plus grande que le volume de ce liquide.

On pourrait objecter qu'en admettant la paralysie de l'estomac, les vomissements dont j'ai parlé plus haut deviennent inexplicables; mais depuis longtemps M. Magendie a démontré, à l'aide d'expériences irrécusables, que si l'estomac joue un rôle dans le vomissement, ce rôle est excessivement faible, puisqu'en le remplaçant par une vessie, le vomissement s'effectue avec énergie sous l'influence des contractions du diaphragme et des muscles de l'abdomen, quand on injecte de l'émétique dans les veines de l'animal (1).

L'azotate d'uranium semble donc frapper l'estomac d'une espèce de paralysie que je pourrais nommer *chimique*, car elle paraît résulter de la combinaison de l'oxyde d'uranium avec les différents tissus qui forment l'estomac.

Le liquide contenu dans l'estomac est fortement coloré en vert par la bile, il exhale une odeur désagréable.

La face péritonéale de l'estomac est pâle, comme celle des lapins dont nous avons parlé; elle est sillonnée par des veines remplies de sang noir et parfaitement visibles.

(1) Magendie, mémoire sur le vomissement; Paris, 1813.

La consistance des parois de l'estomac est augmentée; elles crient sous l'instrument qui les divise.

La face interne, débarrassée de la matière bilieuse qui la recouvre, présente une muqueuse ramollie et de nombreuses taches noires déjà signalées plus haut, et variant de 5 millimètres à un centimètre de diamètre; en enlevant la matière noire qui forme les taches, elle laisse à nu des érosions d'une profondeur variable, mais n'allant jamais jusqu'à la perforation.

Le pylore est contracté assez fortement; dans la région qui l'avoi-sine, on trouve quelques corpuscules jaunes, faciles à reconnaître pour de l'azotate d'uranium ayant réagi sur des matières organiques.

Intestins. L'intestin grêle et le gros intestin sont complètement vides; le volume de ce dernier est exactement le même que celui de l'intestin grêle; ils sont l'un et l'autre fortement injectés; l'intestin grêle lui-même est contracté et ses parois sont devenues plus épaisses. La face interne des intestins n'offre rien de particulier; leur face externe présente au contraire des stries longitudinales et parallèles, provenant de ce que les fibres musculaires circulaires, en se contractant, ont fait saillir les fibres longitudinales.

La longueur totale de l'intestin est visiblement plus petite qu'à l'état normal.

Cœur. Le cœur est plus volumineux qu'à l'ordinaire; ce volume est dû à ce que la partie droite est distendue par une grande quantité de sang noir et demi-fluide; les artères pulmonaires, les veines caves inférieures et supérieures, en un mot, tout le système veineux, est *distendu* par le même sang.

Le cœur gauche, l'aorte et tout le système artériel, renferment du sang en petite quantité et à l'état de caillot.

Poumons. Les poumons fortement injectés sont colorés en rouge foncé, leur consistance est généralement augmentée, on rencontre quelques rares portions qui résistent énergiquement à la pression des doigts; la coloration normale des poumons a disparu. En cou-

pant ça et là des parties de poumons et les jetant dans l'eau, les unes surnagent, d'autres flottent, tandis que d'autres se rendent au fond.

Il existait donc dans ces poumons tous les états intermédiaires à l'état normal et à l'hépatisation.

Foie. Le foie présente une coloration rouge particulière, il est comme gonflé; la veine porte est fortement distendue par le sang noir dont j'ai déjà parlé; la vésicule biliaire est remplie de bile.

Rate. La rate, présentant le volume accoutumé, paraît un peu crispée.

Pancréas. Le pancréas très-rouge offre une quantité de sang plus considérable que chez les animaux sacrifiés pendant la digestion, car c'est à ce moment que le pancréas offre la circulation la plus active.

Pourtant l'animal qui fait le sujet de cette observation n'avait pas pris d'aliments depuis six jours, et dans de semblables conditions, le pancréas est à peu près exsangue.

Reins. Les reins étaient plus rouges qu'à l'état normal, ils paraissent moins aplatis qu'à l'ordinaire; en les coupant, il s'en écoule quelques gouttes de sang noir; les bassinets ne contiennent pas d'urine et sont neutres au papier de tournesol *violet*.

Vessie. La vessie, fortement contractée, présente la forme et les stries longitudinales d'une figue; ses parois sont épaisses et résistantes; sa cavité, réduite au volume d'une petite aveline, contient un liquide neutre qui ne donne rien avec le cuprotartrate de potasse.

Tous les organes furent examinés successivement avec le cuprotartrate de potasse et ne donnèrent lieu à aucune réduction; le foie lui-même ne *contenait pas de sucre*, le sang de la veine cave inférieure et celui du ventricule droit en donnèrent seulement quelques traces.

5^e expérience.

A un chien de forte taille, j'injectai dans l'estomac 20 centigrammes d'azotate d'uranium, dissous dans 30 grammes d'eau distillée. L'animal, très-gai, n'offrit rien de particulier pendant douze jours, si ce n'est que je trouvai des traces de sucre dans l'urine des trois premiers jours. A partir de ce moment, l'appétit diminua sensiblement; l'animal perdit de son embonpoint, la respiration et la circulation devinrent plus lentes.

Le seizième jour, il n'y avait plus que 12 respirations par minute (à l'état normal, il y en a 24); les pulsations tombèrent à 70 par minute (à l'état normal, il y a 120 pulsations chez le chien).

Le dix-huitième jour, les respirations et les pulsations deviennent moins fréquentes encore.

Le dix-neuvième jour, les inspirations tombent à 10; les pulsations, à 56.

Le vingtième jour, pulsations et respirations de moins en moins nombreuses, le thermomètre marque dans le rectum 28°; l'animal meurt.

Outre les particularités signalées dans la quatrième expérience, j'ai trouvé dans l'iléon des plaques ulcérées analogues à celles de la fièvre typhoïde; les poumons sont roses et emphysémateux; tout le système veineux est distendu; les reins sont fortement gonflés. Il y a dans la vessie de l'urine acide; on ne trouve pas de traces de sucre dans le sang de la veine cave inférieure, ainsi que dans tous les organes.

En résumant cette partie de mon travail, on voit que l'azotate d'uranium en dissolution peu concentrée est un poison assez étiologique; à la dose de 1 gramme et même de 0^{re},50, il suffit pour tuer des animaux de petite taille.

Qu'introduit dans l'estomac d'un chien de forte taille, il a encore déterminé la mort, malgré les vomissements survenus deux heures après l'ingestion.

Que dans les deux ou trois premiers jours qui suivent l'ingestion de la substance toxique, on trouve *du sucre en abondance* dans l'urine, quand il est possible de s'en procurer; car, ainsi que je l'ai dit plus haut, la défécation et la sécrétion urinaire sont suspendues, dès le second ou le troisième jour, sous l'influence de l'azotate d'uranium.

Qui sait si un jour, employés par des mains habiles, les sels d'uranium n'entreront pas dans la thérapeutique de ces affreuses *diarrhées cholériques* qui entraînent des milliers d'hommes en quelques jours. Sont-elles primitives, sont-elles consécutives? Graves questions sur lesquelles jusqu'à ce jour la science s'est épuisée en vains efforts, en vaines tentatives.

Quel médicament énergique n'est pas un poison à la dose de 1 ou de quelques grammes?

Qui donc oserait aujourd'hui reprocher à M. Magendie d'avoir introduit dans la thérapeutique l'acide *prussique*, et tant d'autres poisons qui constituent des médicaments héroïques?

Dans un prochain travail, il me sera possible de faire connaître ce que l'on doit attendre des sels d'uranium, comme médicament, et si on doit les admettre dans la matière médicale ou les en rejeter.

Toujours, ainsi qu'il résulte de mes expériences, l'azotate d'uranium produit la mort, vers le sixième jour au plus tard, par les doses que nous avons employées.

Après avoir résumé les points les plus saillants de l'action toxique de l'azotate d'uranium, examinons le mécanisme par lequel tous ces phénomènes se produisent.

La première action que semble produire l'azotate d'uranium, après son introduction dans l'estomac, c'est la suspension de la chymification, puis une irritation sur l'estomac lui-même. De là des

vomissements chez les animaux où la régurgitation est possible ; dans le cas contraire, ce phénomène ne se manifeste pas.

Le mucus qui recouvre la face interne de l'estomac semble retenir une partie du poison, puisque, malgré l'introduction de grandes quantités d'eau, et des vomissements réitérés, l'action toxique n'en persiste pas moins.

Ce mucus gastrique présente des propriétés bien dignes d'être étudiées. En effet, ainsi que l'a fait voir mon ami et maître M. Cl. Bernard, ce mucus est imperméable à certains poisons organiques, notamment au curare, qui peut séjourner dans l'estomac, sans produire de phénomènes toxiques ; tandis qu'introduit dans la circulation, il produit la mort à de très-faibles doses.

L'azotate d'uranium, le bichlorure de mercure, l'arsenic, etc., pénètrent facilement le mucus gastrique, bien qu'ils coagulent toutes les substances albuminoïdes.

Peu à peu, l'azotate d'uranium absorbé par les veines gastriques est transporté dans la veine porte, et de là dans le foie, où son rôle est difficile à apprécier ; car, d'après les travaux de M. Cl. Bernard, une portion de la veine porte se ramifie dans le foie, tandis qu'une autre va se jeter directement dans la veine cave inférieure. Il en résulte qu'une partie du poison va circuler dans le foie, et que l'autre passe directement dans la circulation générale.

La première, en réagissant sur les capillaires de la veine porte, les contracte sans doute, et peu à peu suspend la communication entre ce vaisseau et les veines sus-hépatiques.

Cette partie de notre hypothèse ne peut guère être démontrée directement ; ce n'est que par analogie que nous l'admettons.

La partie de poison qui passe dans la veine cave inférieure traverse le côté droit du cœur, arrive dans les capillaires des artères pulmonaires, paraît les rétrécir peu à peu, en diminuer le diamètre intérieur, et enfin suspendre presque complètement la communication entre les artères et les veines pulmonaires.

De là l'accumulation du sang dans les artères pulmonaires, dans

le ventricule droit, dans l'oreillette droite, dans les veines caves supérieure et inférieure, dans toutes les veines; le cœur, les artères, redoublent en quelque sorte d'efforts pour vaincre l'obstacle; la pression va sans cesse augmentant dans l'intérieur des veines. Si ces vaisseaux peuvent résister, mais que leurs parois soient très-minces, ils laisseront filtrer une partie du sérum et de la fibrine du sang, tout en retenant les globules; de là les épanchements trouvés chez notre troisième animal.

Si un des points du système circulatoire vient, par une cause quelconque, à ne pouvoir supporter la pression développée par les contractions sans cesse renaissantes du ventricule gauche, secondé par les valvules sigmoïdes de l'aorte, *ce point cédera*; de là hémorrhagie interne qui pourra tuer l'animal, ainsi que cela est arrivé dans la seconde expérience.

Quand l'animal est robuste, que les tuniques des vaisseaux de la circulation peuvent résister à la pression considérable qu'elles ont à supporter de dedans en dehors, l'animal meurt par *asphyxie*. La stase du sang dans les capillaires des artères pulmonaires s'oppose à l'accomplissement des phénomènes les plus importants de la respiration; le sang veineux, ne pouvant arriver au contact de l'air dans les poumons, n'exhale plus son acide carbonique; les veines pulmonaires et l'aorte, ne recevant plus que des quantités de sang insignifiantes, ne transportent aux extrémités que des quantités d'oxygène insuffisantes à l'accomplissement de la respiration.

On ne pourrait objecter que, dans mes expériences, la mort a été le fait de l'inanition.

Car, d'après les expériences de Chossat et de M. Magendie, et les faits nombreux consignés par M. Bouchardat (1) dans sa thèse, les chiens ne périssent qu'après vingt-deux ou vingt-quatre jours d'inanition; les lapins meurent après dix à douze jours, suivant leur âge et leur embonpoint.

(1) Bouchardat, de *l'Alimentation insuffisante*; Paris, Germer Baillière, 1852.

Il me reste à expliquer l'apparition du sucre dans l'urine et sa disparition dans le foie.

D'après les travaux nombreux de M. Cl. Bernard sur le sucre du foie, on sait qu'il existe, dans l'état normal, un rapport constant entre la production du sucre dans l'organe générateur et sa destruction dans les poumons; dès que l'équilibre est rompu, il y a état pathologique, et le sucre peut apparaître dans des liquides où on ne le rencontre pas normalement.

D'après les expériences qui précèdent, la respiration est profondément altérée pendant l'action de l'azotate d'uranium; si la production du sucre reste la même pendant quelque temps, il doit évidemment passer du sucre dans le sang, et par suite dans l'urine; c'est ce qui est arrivé dans les expériences 2 et 4; et comme la respiration est chimiquement peu active, il peut encore exister du sucre dans le sang, bien que depuis quelque temps le foie n'en forme plus. C'est ce qui a eu lieu dans toutes nos expériences.

Quant à la disparition de la défécation, je pense qu'elle est due à la paralysie des fibres musculaires de l'estomac et de l'intestin; car, chez les lapins, le gros intestin renfermait une assez grande quantité de matières fécales qui n'ont pas été expulsées.

La disparition de la sécrétion urinaire est due sans doute au peu de sang qui traverse les reins, puisque le sang veineux s'y accumule; peut-être aussi est-ce le résultat de l'action directe de l'azotate d'uranium sur ces organes.

J'examinerai prochainement ces questions dans le travail où je traiterai des contre-poisons de l'azotate d'uranium, et de la méthode que j'emploie pour la recherche de ce corps dans l'organisme.
